

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-295987

(43) 公開日 平成9年(1997)11月18日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 F 7/12			C 0 7 F 7/12	L
				C
B 0 1 J 23/40			B 0 1 J 23/40	X
C 0 7 B 63/04		7419 -4H	C 0 7 B 63/04	
C 0 7 F 7/20			C 0 7 F 7/20	
審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 7 頁)				

(21) 出願番号 特願平8-131432

(22) 出願日 平成8年(1996)4月26日

(71) 出願人 000110077

東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社

東京都千代田区丸の内一丁目1番3号

(72) 発明者 大川 直

千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社研究開発本部内

(72) 発明者 三上 隆三

千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社研究開発本部内

(54) 【発明の名称】 アクリロキシ基またはメタクリロキシ基含有有機ケイ素化合物の製造方法

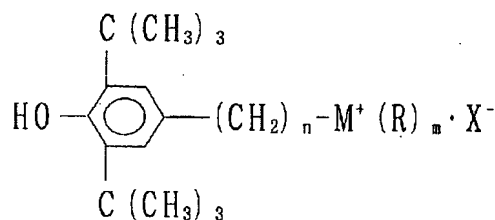
(57) 【要約】

【課題】 製造工程において、反応生成物のゲル化を抑制し、高収率で純度の高いアクリロキシ基またはメタクリロキシ基含有有機ケイ素化合物を提供する。

【解決手段】 (A) 脂肪族不飽和結合含有アルコールもしくはフェノールのアクリル酸エステルまたは脂肪酸不飽和結合含有アルコールもしくはフェノールのメタクリル酸エステルと (B) ケイ素原子結合水素原子を有する有機ケイ素化合物を (C) ヒドロシリレーション反応触媒の存在下に付加反応するに際し、または蒸留精製するに際し、(D) 下記式(1)で示される化合物を重合禁止剤として存在させることを特徴とする、アクリロキシ基またはメタクリロキシ基含有有機ケイ素化合物の製造方法。

式(1)

【化1】

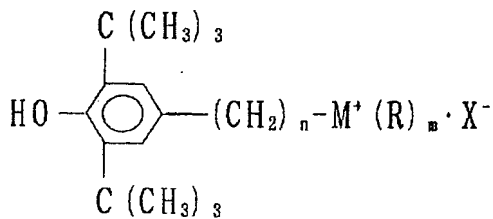


(式中、nは0または1であり、MはN, P, As, Sb, O, S, Se, SnおよびIから選ばれる原子であり、Rは1価炭化水素基または水素原子であり、mは1, 2または3であり、Xは有機酸または無機酸の共役塩基である。)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)脂肪族不飽和結合含有アルコールもしくはフェノールのアクリル酸エステルまたは脂肪酸不飽和結合含有アルコールもしくはフェノールのメタクリル酸エステルと(B)ケイ素原子結合水素原子を有する有機ケイ素化合物を(C)ヒドロシリレーション反応触媒の存在下に付加反応するに際し、または蒸留精製するに際し、(D)下記式(1)で示される化合物を重合禁止剤として存在させることを特徴とする、アクリロキシ基またはメタクリロキシ基含有有機ケイ素化合物の製造方法。式(1)

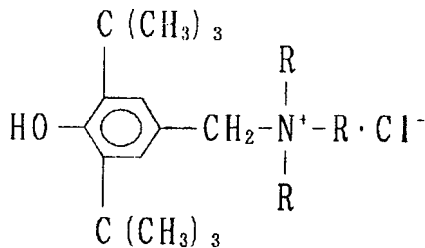
## 【化1】



(式中、nは0または1であり、MはN, P, As, Sb, O, S, Se, SnおよびIから選ばれる原子であり、Rは1価炭化水素基または水素原子であり、mは1, 2または3であり、Xは有機酸または無機酸の共役塩基である。)

【請求項2】 重合禁止剤が、式(2)

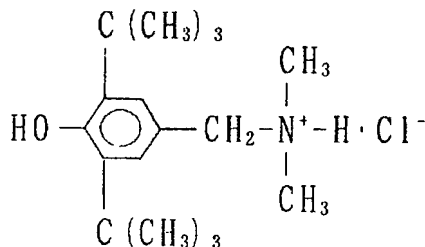
## 【化2】



(式中、Rは1価炭化水素基または水素原子である。)である、請求項1記載のアクリロキシ基またはメタクリロキシ基含有有機ケイ素化合物の製造方法。

【請求項3】 重合禁止剤が、式(3)

## 【化3】



である請求項2記載のアクリロキシ基またはメタクリロキシ基含有有機ケイ素化合物の製造方法。

【請求項4】 メタクリロキシ基含有有機ケイ素化合物

が3-メタクリロキシプロピルジメチルクロロシランである請求項1記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アクリロキシ基またはメタクリロキシ基含有有機ケイ素化合物の製造方法に関し、詳しくはその製造工程において、反応生成物のゲル化を抑制し、高収率で純度の高いアクリロキシ基またはメタクリロキシ基含有有機ケイ素化合物を効率よく製造する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】アクリロキシ基またはメタクリロキシ基含有有機ケイ素化合物はメタクリル酸メチルやスチレンのようなラジカル重合性モノマーと反応し易くこれらのモノマーから誘導される共重合体の始発原料あるいはこれらのモノマーから得られるポリマーの改質剤として使用されている。かかるアクリロキシ基またはメタクリロキシ基含有有機ケイ素化合物は、相当する脂肪族不飽和結合含有アルコールもしくはフェノールのアクリル酸エステル、または脂肪族不飽和結合含有アルコールもしくはフェノールのメタクリル酸エステルと、ケイ素原子結合水素原子含有ハロゲノシランとを付加反応させ、しかる後に、得られた混合物からアクリロキシ基またはメタクリロキシ基含有有機ケイ素化合物を蒸留精製して単離することにより製造されている。(例えば、特開平5-301881号公報参照)。しかし、この付加反応および蒸留精製による単離は極めて難しかった。即ち、この種の化合物は、熱により重合し易く、付加反応段階および蒸留精製段階で高重合度化するので、純度の高いアクリロキシ基またはメタクリロキシ基含有有機ケイ素化合物を高収率で得ることは困難であった。そのため、これらの方法においては、反応温度を熱重合が進行しない温度条件下に保ちながら付加反応を行うことが必要とされている。しかし、この種の温度コントロールは非常に難しく、しばしば反応生成物は高重合度化してゲル状物になる等の問題点があった。

【0003】また、これらの反応系にヒンダードフェノール系化合物、アミン系化合物、キノン系化合物を添加しておき、アクリル官能性シランが高重合度化してゲル化するのを防止する方法も提案されている。例えば、特開平7-25907号公報においては、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリクロロシランとメタノールから合成された $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを主成分とする粗製混合物に、2,6-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシメチルフェノールを添加すれば、熱安定性が著しく向上することが記載されている。しかしながら、このものは脂肪族不飽和結合含有アルコールもしくはフェノールのアクリル酸エステルまたは脂肪族不飽和結合含有アルコールもしくはフェノールのメタクリル酸エステルと、ケイ素原子結合水素原子含有ハロゲノシラ

ンとの付加反応時におけるゲル化を完全に抑制するのは困難であった。また、特開平5-186478号公報においては、N,N-ジアルキルアミノメチレンフェノールを重合禁止剤として使用する方法が提案されている。このものはアクリル官能性シランとハロゲンシランの重合を抑制するのにはかなり効果があるが、これらのシラン類を前述の付加反応によって製造する際、付加反応触媒である白金系触媒の触媒毒となり、反応を完結させるために多量の白金系触媒の使用が必要になるという問題点があった。

【0004】本発明者は、先に、前述の付加反応の結果得られた反応混合物を蒸留精製する際、金属のハロゲン化物を重合禁止剤として添加する方法を提案した（特開平2-71248号参照）。この方法によれば、蒸留精製時にゲル化を起こすことなく、目的とするアクリロキシ基またはメタクリロキシ基含有有機ケイ素化合物が高収率で得られた。しかしながら、この種の金属ハロゲン化物は、ケイ素原子結合水素原子により容易に還元され、より低原子価の金属ハロゲン化物または金属そのものを与えるので、この方法を付加反応時の重合またはゲル化防止剤として適用することはできなかった。

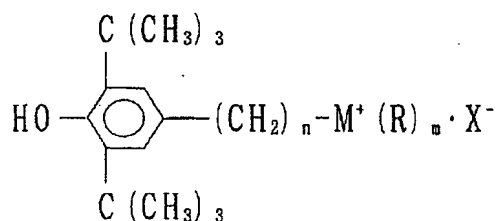
【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明者は上記のような問題点を解決するために鋭意研究した結果、特定の化合物が脂肪族不飽和結合含有アルコールもしくはフェノールのアクリル酸エステルまたは脂肪酸不飽和結合含有アルコールもしくはフェノールのメタクリル酸エステルの付加反応時に付加反応を阻害することなく反応混合物を著しく安定化し、付加反応時のゲル化を防止する作用があることを見出し本発明に到達した。即ち、本発明の目的は、アクリロキシ基またはメタクリロキシ基含有有機ケイ素化合物を製造する際に、反応混合物のゲル化を抑制し、高収率で純度の高いアクリロキシ基またはメタクリロキシ基含有有機ケイ素化合物を製造することのできる方法を提供することにある。

【0006】

【課題の解決手段】上記目的は、(A)脂肪族不飽和結合含有アルコールもしくはフェノールのアクリル酸エステルまたは脂肪酸不飽和結合含有アルコールもしくはフェノールのメタクリル酸エステルと(B)ケイ素原子結合水素原子を有する有機ケイ素化合物を(C)ヒドロシリレーション反応触媒の存在下に付加反応するに際し、または蒸留精製するに際し、(D)下記式(1)で示される化合物を重合禁止剤として存在させることを特徴とする、アクリロキシ基またはメタクリロキシ基含有有機ケイ素化合物の製造方法によって達成される。式(1)

【化4】



(式中、nは0または1であり、MはN, P, As, Sb, O, S, Se, SnおよびIから選ばれる原子であり、Rは1価炭化水素基または水素原子であり、mは1, 2または3であり、Xは有機酸または無機酸の共役塩基である。)

【0007】

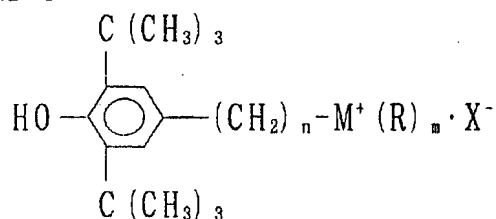
【発明の実施の形態】本発明の製造方法で使用される(A)成分の脂肪族不飽和結合含有アルコールもしくはフェノールのアクリル酸エステルとしては、アクリル酸アリル、アクリル酸ヘキセニル、アクリル酸アリロキシエチル、アクリル酸4-ビニルフェニルが例示され、また、脂肪族不飽和結合含有アルコールもしくはフェノールのメタクリル酸エステルとしては、メタクリル酸アリル、メタクリル酸ヘキセニル、メタクリル酸アリロキシエチル、メタクリル酸4-ビニルフェニル等が例示される。

【0008】(B)成分のケイ素原子結合水素原子含有有機ケイ素化合物としては、付加反応の結果得られる生成物の沸点が蒸留可能な温度領域にあれば、他には特に制限はない。このような化合物として、トリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロロシラン、トリメトキシシラン、メチルジメトキシシラン、ジメチルメトキシシラン、ペンタメチルジシロキサン、1, 1, 2, 2-テトラメチルジシロキサン等が例示される。

【0009】本発明の製造方法で用いられる(C)成分のヒドロシリレーション反応触媒は、周期律表第VIII属遷移金属錯体触媒が好ましく、これらの中でも白金系触媒が最も好ましい。このような白金系触媒の例として、塩化白金酸のアルコール溶液、白金のオレフィン錯体、白金とビニル基含有シロキサンとの錯体等が挙げられる。

【0010】本発明の製造方法に使用される(D)成分の重合禁止剤は、本発明の特徴となし、このものは下記式(1)で表される化合物である。式(1)

【化5】



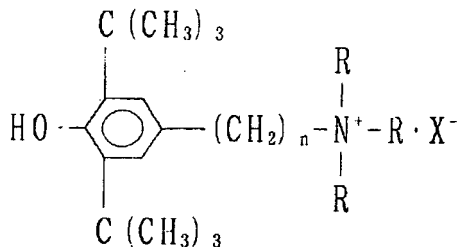
(式中、nは0または1であり、MはN, P, As, Sb, O, S, Se, SnおよびIから選ばれる原子であ

りRは1価炭化水素基または水素原子であり、mは1, 2または3であり、Xは有機酸または無機酸の共役塩基である。)

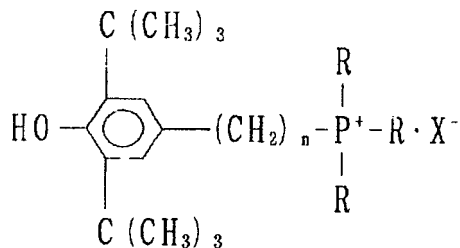
この化合物は、上式中、Rは、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基；ビニル基、アリル基、ブテニル基等のアルケニル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；フェネチル基、ジフェニルメチル基等のアラルキル基で例示される1価炭化水素基または水素原子であり、これらの中でも、メチル基および水素原子が好ましい。MはN, P, As, Sb, O, S, Se, SnおよびIから選ばれる原子であり、mは1, 2または3であるが、mがN, P, As, Sbであるときはmは3であり、MがO, S, Se, Snであるときはmは2であり、MがIのときはmは1である。Xは有機酸または無機酸の共役塩基であり、塩化水素、臭化水素等のハロゲン化水素の共役塩基であるハライドイオン；酢酸、プロピオン酸、アクリル酸等のカルボン酸の共役塩基；さらには硫酸、スルホン酸、燐酸の共役塩基が例示される。

【0011】かかる化合物としては、下記化学構造を有する化合物が例示される。尚、下記化学構造中、RおよびXは前記と同じである。

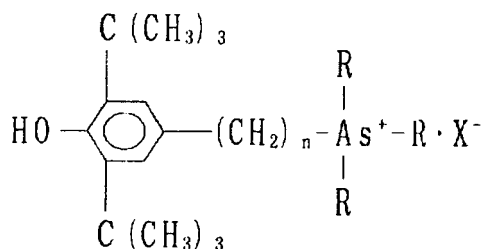
【化6】



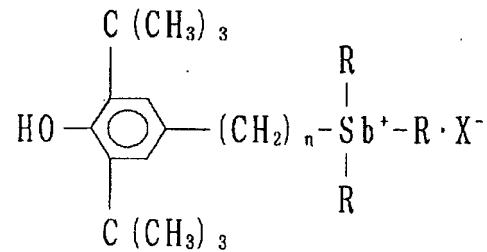
【化7】



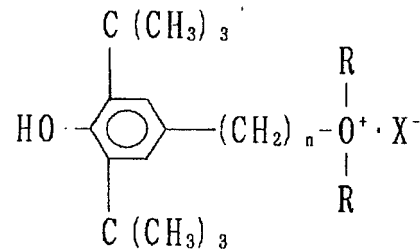
【化8】



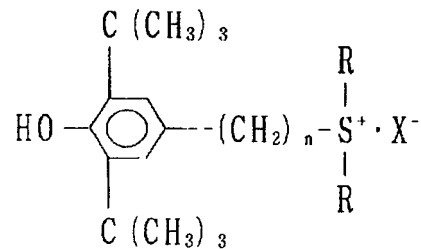
【化9】



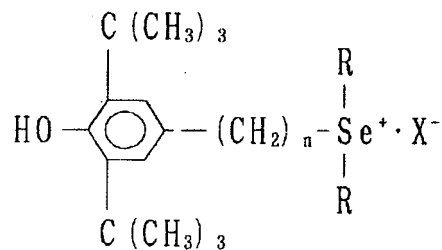
【化10】



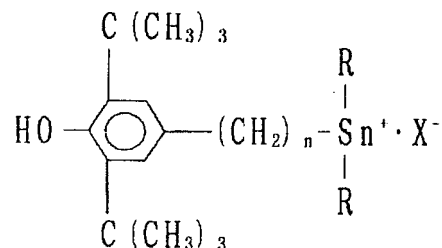
【化11】



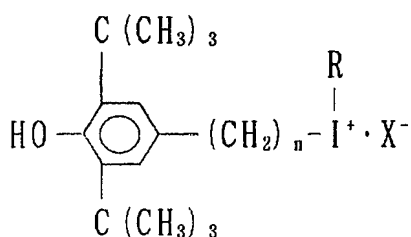
【化12】



【化13】

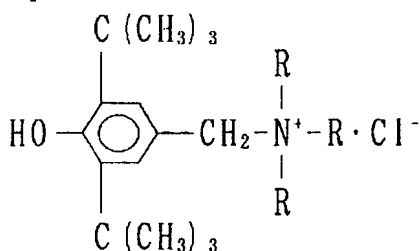


【化14】

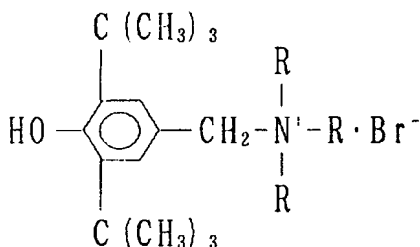


【0012】本発明の重合禁止剤は上記のような化学構造を有するものであるが、これらの中でも、下記のような化学構造を有する化合物が好ましい。尚、これらの式中、Rは上記と同様な1価炭化水素基および水素原子である。

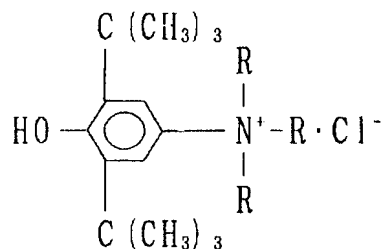
【化15】



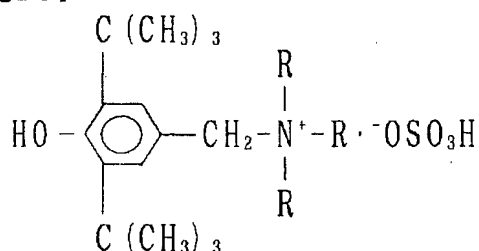
【化16】



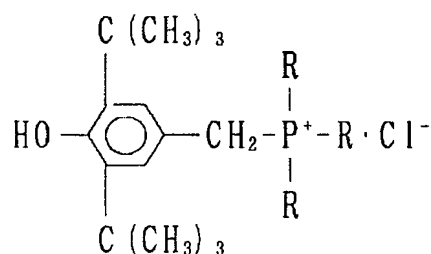
【化17】



【化18】



【化19】



本発明の重合禁止剤は対応する非置換または置換フェノール基含有ルイス塩基と有機酸、無機酸または有機ハロゲン化物を反応させる公知の製造方法により容易に合成できる。

【0013】本発明の製造方法は上記のような(A)成分、(B)成分と(C)成分の存在下に反応させる際に、あるいはこれらの反応によって得られた反応混合物を蒸留精製する際に、重合禁止剤として(D)成分の化合物を存在せしめるのであるが、この(D)成分の添加量は(A)成分～(C)成分からなる反応混合物の総重量に対して0.001～10重量%の範囲内が好ましい。本発明の製造方法は無溶媒または溶媒存在下で行うことができる。使用できる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類が例示される。

【0014】本発明の製造方法は、室温下で行うことができるが、良好な反応速度を得るために30℃以上の温度条件下で行うことが好ましい。また、アクリロキシ基またはメタクリロキシ基含有有機ケイ素化合物は高温では容易に重合し、ゲル化に至るので反応温度は100℃以下であることが好ましい。より好ましい反応温度は30～100℃であり、さらに好ましくは50～95℃である。付加反応終了後そのまま蒸留精製することもできるが、従来公知のラジカル重合禁止剤であるヒンダードフェノール系化合物、アミン系化合物、キノン系化合物、酸素等を併用することもできる。また、先に本発明者が特開平2-71248号で提案したように金属のハロゲン化物を添加しておく、さらにいっそう反応系を安定化することができ、減圧下で蒸留することによりゲル状物を副生することなく、目的とするアクリロキシ基またはメタクリロキシ基含有有機ケイ素化合物を高収率で得ることができる。具体的には、金属のハロゲン化物としては、クロム、コバルト、ニッケル、ゲルマニウム、亜鉛、錫、水銀、銅、鉄、パラジウム、タングステン、銀の塩化物、臭化物、ヨウ化物等が例示されるが、これらの中でも塩化第二銅が最も好ましい。添加量は反応混合物の総重量に対して0.01～10重量%が一般的であるが、重合を阻止する限りその量に特に制限はない。

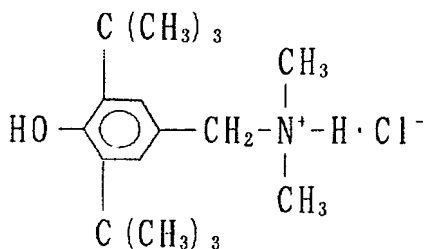
## 【0015】

【実施例】次に実施例を示して本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

## 【0016】

【合成例1】2,6-ジ-tert-ブチル-4-ジメチルアミノメチルフェノール20グラム(76ミリモル)、トリメチルシラノール15.1グラム(168ミリモル)、トルエン140ミリリットルを混合して透明な溶液を得た。攪拌しながらこの溶液にトリメチルクロロシラン9.2グラム(84ミリモル)を滴下すると白色の沈澱物が生成した。室温で30分間攪拌した後、生成した白色沈澱物を濾別した。得られた白色沈澱物をトルエンで洗浄後、80℃で3時間真空乾燥した。白色沈澱物22.5グラムが得られた。この白色沈澱物を核磁気共鳴分析(NMR)および赤外分光分析(IR)により分析したところ、このものは、下記化学構造を有する化合物であり、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニルメチルジメチルアンモニウムクロリドであることが判明した。

## 【化20】



## 【0017】

【実施例1】攪拌装置付き4つ口フラスコにメタクリル酸アリル100グラム(794ミリモル)、合成例1で得られた3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニルメチルジメチルアンモニウムクロリド0.1グラムを投入し、さらに白金と1,2-ジビニルテトラメチルジシロキサンとの錯体(白金金属量がメタクリル酸アリルの重量に対して20ppmとなる量)を混合した。窒素雰囲気下で90℃に加熱し、ジメチルクロロシランを少量滴下した。反応開始を確認後、水冷または空冷によって、反応温度を85~95℃に保ちながら、68.2グラム(722ミリモル)のジメチルクロロシランを滴下した。滴下終了後30分間80℃で攪拌した。2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール0.1グラムを添加し、5mmHgの減圧度下で蒸留し、92~105℃の留分をとった。得られた留分は3-メタクリル酸プロピルジメチルクロロシランであり、その量は126.1グラム(収率79%)であった。

## 【0018】

【実施例2】攪拌装置付き4つ口フラスコにメタクリル酸アリル2,000グラム(15.9モル)、合成例1で得られた3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェ

ニルメチルジメチルアンモニウムクロリド3.0グラムを投入し、さらに白金と1,2-ジビニルテトラメチルジシロキサンとの錯体(白金金属量がメタクリル酸アリルの重量に対して20ppmとなる量)を混合した。2%の酸素を含有する窒素を0.1リットル/分の流量でバブリングしながら80℃に加熱し、ジメチルクロロシランを少量滴下した。反応開始を確認後、水冷または空冷によって、反応温度を75~80℃に保ちながら、136.4グラム(14.4モル)のジメチルクロロシランを滴下した。滴下終了後1時間75℃の条件下で攪拌した。得られた反応混合物に塩化第二銅30グラムおよび2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール2グラムを添加し、5mmHgの減圧度下で蒸留して、90~110℃の留分をとった。得られた留分は3-メタクリル酸プロピルジメチルクロロシランであり、その量は23.23グラム(収率73%)であった。残渣として低粘度の液体180グラムが残った。

## 【0019】

【比較例1】重合禁止剤として3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニルメチルジメチルアンモニウムクロリド3.0グラムの代わりにフェノチアジン0.8グラムおよびヒドロキノンモノメチルエーテル8グラムを添加し、空気雰囲気下で反応させた以外は実施例2と同様にして付加反応を行った。この反応においては、ジメチルクロロシランを滴下し終えたところで反応混合物は流動性を失い、ゲル化した。

## 【0020】

【比較例2】攪拌装置付き4つ口フラスコにメタクリル酸アリル50グラム(397ミリモル)を投入して、乾燥空気を30分間バブリングした。次いで窒素雰囲気下でフェノチアジン0.1グラムおよび白金と1,2-ジビニルテトラメチルジシロキサンとの錯体(白金金属量がメタクリル酸アリルの重量に対して20ppmとなる量)を混合した。この混合物を75℃に加熱し、ジメチルクロロシランを少量滴下した。反応開始を確認後、水冷または空冷によって、反応温度を65~75℃に保ちながら、37.5グラム(397ミリモル)のジメチルクロロシランを滴下した。滴下終了後、さらに1時間60℃で攪拌した。得られた反応混合物にトリエチルアミン塩酸塩0.88グラムを加え、5mmHgの減圧度下で蒸留した。得られた留分はメタクリル酸プロピルジメチルクロロシランであり、その量は31.8グラム(収率36%)であった。残渣は流動性を失い、ゲル化した。

## 【0021】

【発明の効果】本発明のアクリロキシ基またはメタクリロキシ基含有有機ケイ素化合物の製造方法によれば、(A)脂肪族不飽和結合含有アルコールもしくはフェノールのアクリル酸エステルまたは脂肪酸不飽和結合含有アルコールもしくはフェノールのメタクリル酸エステルと(B)ケイ素原子結合水素原子を有する有機ケイ素化合物

を(C)ヒドロシリレーション反応触媒の存在下に付加反応するに際し、または蒸留精製するに際し、(D)成分の特殊な重合禁止剤を存在させているので、付加反応時

に、(A)成分の重合またはゲル化が抑制され、目的のアクリロキシ基またはメタクリロキシ基含有有機ケイ素化合物を高収率で効率よく製造することができる。

【手続補正書】

【提出日】平成8年8月2日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項1

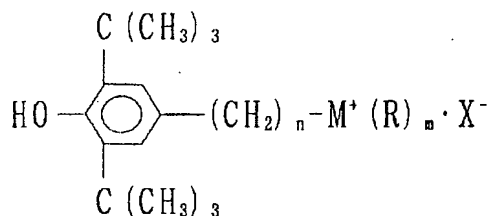
【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項1】 (A)脂肪族不飽和結合含有アルコールもしくはフェノールのアクリル酸エステルまたは脂肪酸不飽和結合含有アルコールもしくはフェノールのメタクリル酸エステルと(B)ケイ素原子結合水素原子を有するケイ素化合物を(C)ヒドロシリレーション反応触媒の存在下に付加反応するに際し、または蒸留精製するに際し、(D)下記式(1)で示される化合物を重合禁止剤として存在させることを特徴とする、アクリロキシ基またはメタクリロキシ基含有有機ケイ素化合物の製造方法。

式(1)

【化1】



(式中、nは0または1であり、MはN、P、As、Sb、O、S、Se、SnおよびIから選ばれる原子であり、Rは1価炭化水素基または水素原子であり、mは1、2または3であり、Xは有機酸または無機酸の共役塩基である。)

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

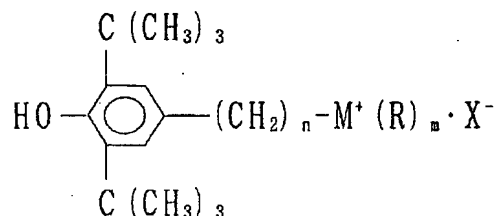
【補正内容】

【0006】

【課題の解決手段】上記目的は、(A)脂肪族不飽和結合

含有アルコールもしくはフェノールのアクリル酸エステルまたは脂肪酸不飽和結合含有アルコールもしくはフェノールのメタクリル酸エステルと(B)ケイ素原子結合水素原子を有するケイ素化合物を(C)ヒドロシリレーション反応触媒の存在下に付加反応するに際し、または蒸留精製するに際し、(D)下記式(1)で示される化合物を重合禁止剤として存在させることを特徴とする、アクリロキシ基またはメタクリロキシ基含有有機ケイ素化合物の製造方法によって達成される。式(1)

【化2】



(式中、nは0または1であり、MはN、P、As、Sb、O、S、Se、SnおよびIから選ばれる原子であり、Rは1価炭化水素基または水素原子であり、mは1、2または3であり、Xは有機酸または無機酸の共役塩基である。)

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】(B)成分のケイ素原子結合水素原子含有ケイ素化合物としては、付加反応の結果得られる生成物の沸点が蒸留可能な温度領域にあれば、他には特に制限はない。このような化合物として、トリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロロシラン、トリメトキシシラン、メチルジメトキシシラン、ジメチルメトキシシラン、ペンタメチルジシロキサン、1,1,2,2-テトラメチルジシロキサン等が例示される。

**This Page Blank (uspto)**